

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
***CAMPUS* ERECHIM**
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

TAINÁ CRISTINI DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN EM
EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
COMO SUPORTE EM REATOR BATELADA**

ERECHIM

2021

TAINÁ CRISTINI DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN EM
EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
COMO SUPORTE EM REATOR BATELADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS),
como requisito para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof^ª. Dra. Gean Delise Leal Pasquali

Coorientadora: Adriana Dervanoski

ERECHIM

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Silva, Tainá Cristini da
Estudo cinético da biodegradação de triclosan em
efluente sintético utilizando carvão ativado como
suporte em reator batelada / Tainá Cristini da Silva. --
2021.

24 f.

Orientadora: Doutora Gean Delise Leal Pasquali
Co-orientadora: Doutora Adriana Dervanoski
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2021.

1. Contaminantes Emergentes. 2. Biorreator. 3.
Cinética de Michaelis-Menten. 4. Microrganismos. I.
Pasquali, Gean Delise Leal, orient. II. Dervanoski,
Adriana, co-orient. III. Universidade Federal da
Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

TAINÁ CRISTINI DA SILVA

**ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN EM
EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
COMO SUPORTE EM REATOR BATELADA**

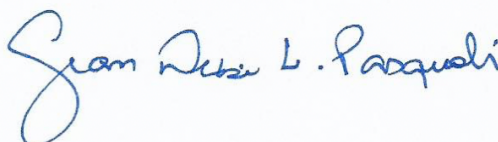
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS),
como requisito para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof^ª. Dra. Gean Delise Leal Pasquali

Coorientadora: Adriana Dervanoski

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 06/10/2021.

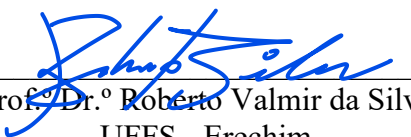
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Gean Delise Leal Pasquali
Orientadora



Prof.^a Dr.^a Adriana Dervanoski
Coorientadora



Prof.^º Dr.^º Roberto Valmir da Silva
UFFS - Erechim

CLARISSA DALLA
ROSA:89740912087

Assinado de forma digital por
CLARISSA DALLA ROSA:89740912087
Dados: 2021.10.18 16:32:13 -03'00'

Prof.^a Dr.^a Clarissa Dalla Rosa
UFFS - Erechim

AGRADECIMENTOS

O período da Universidade foi uma das experiências mais intensas que tive em minha vida. Foram anos de muita dedicação, de conquistas e inúmeras experiências, as quais me fizeram ter a certeza de que estava no caminho certo. Algumas pessoas foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui, na minha conclusão de curso, e é a estas pessoas a quem agradeço e dedico meu trabalho.

Agradeço a Deus pela vida, pela força e por estar sempre comigo a cada decisão tomada.

A minha família, aos meus pais, Lucia Marsei da Silva e Sergio Antonio da Silva, minha irmã, Luana Karoline da Silva e aos meus sobrinhos Pietro e Antonella. O apoio deles foi indispensável durante o período da Graduação e durante toda a minha vida pessoal. Meus pais me repassaram todos os princípios para ser uma boa pessoa e lutar sempre pelos meus sonhos.

Ao meu namorado Darlan Dalavale, por toda a paciência, pelo cuidado, amor, carinho, pelo incentivo e por toda a ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por nunca ter largado minha mão e sempre ter apoiado meus sonhos. Você foi fundamental nesta conquista, que com toda a certeza não é só minha, mas de todos nós.

Às minhas orientadoras, por todo o suporte necessário para que este trabalho fosse realizado com sucesso. À Professora Gean Delise Leal Pasquali, por toda a paciência, pelo carinho, por ser tão atenciosa e cuidadosa, e por todo conhecimento transmitido, faltam-me palavras para demonstrar toda a gratidão que tenho por ti. À Professora Adriana Dervanoski, por todo o esclarecimento, pelas inúmeras vezes que teve que deixar as obrigações de lado para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, por toda a dedicação e atenção. Vocês são inspiração para mim.

Aos professores das disciplinas TCC I e TCC II Marília Teresinha Hartmann e Roberto Silva pelos ensinamentos, disponibilidade e sugestões de melhora realizadas durante as aulas.

À professora Clarissa Dalla Rosa pela disponibilidade de participar da banca de avaliação desta pesquisa.

Aos amigos que conquistei no decorrer da Graduação, Gabriel, Josiane, Joice e Ériッサ. Aos colegas de laboratório. Aos técnicos de laboratório sempre prestativos e prontos para ajudar. Aos que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me

incentivando, Adriele e Guilherme. Agradeço a vocês por toda a parceria pelos conselhos e pelas distrações.

MUITO OBRIGADA!

ESTUDO CINÉTICO DA BIODEGRADAÇÃO DE TRICLOSAN EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO SUPORTE EM REATOR BATELADA

KINETIC STUDY OF TRICLOSAN BIODEGRADATION IN SYNTHETIC WASTEWATER USING ACTIVATED CARBON AS SUPPORT IN BATCH REACTOR

Tainá Cristini da Silva¹, Gean Delise Leal Pasquali ¹, Adriana Dervanoski ¹

¹Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade do Federal da Fronteira Sul, ERS 135 -Km 72, nº 200, CEP: 99700-970, Cx. Postal 764 – Erechim – RS – Brasil.

E-mail: taina.cristini@estudante.uffs.edu.br

Resumo

Neste trabalho, foi avaliada a remoção de Triclosan em solução aquosa através da aplicação de um sistema contendo biofilme em reator batelada. O suporte utilizado foi o carvão ativado de casca de coco na granulometria de 8-12 mesh. As concentrações de Triclosan avaliadas foram: $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, com pH inicial na faixa de 6,7 – 7,07 e velocidade de agitação de 150 rpm. Os resultados demonstraram que a quantidade de biomassa aderida ao suporte foi de 8,29 mg gsuporte⁻¹, chegando a 100% de remoção de Triclosan em 100 min de tempo de contato para a concentração de $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹ e 45 min para as demais concentrações estudadas. Com relação aos parâmetros cinéticos, obtidos através do modelo cinético de Michaelis-Menten, o valor da constante de meia saturação relativa ao Triclosan (K_A) indicou uma maior afinidade pelo efluente com maior concentração. A velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$), foi maior para as menores concentrações. Os resultados indicam que o processo de biodegradação de Triclosan em solução aquosa utilizando carvão ativado como suporte para biomassa é possível e pode ser aplicado para efluentes contendo este contaminante emergente.

Palavras-Chave: Efluente; Contaminantes emergentes; Biorreator; Cinética de Michalis-Menten.

Abstract

In this work, the removal of Triclosan in aqueous solution was evaluated by applying a system containing biofilm in a batch reactor. The support used was coconut shell activated carbon with a particle size of 8-12 mesh. The concentrations of Triclosan evaluated were: 5.62 ± 0.01 , 9.34 ± 0.66 , and 14.37 ± 0.88 mg L⁻¹, with initial pH in the range 6.7 - 7.07 and stirring speed of 150 rpm. The results showed that the amount of biomass adhered to the support was 8.29 mg gsupport⁻¹, reaching 100% removal of Triclosan in 100 min of contact time for the concentration of 14.37 ± 0.88 mg L⁻¹ and 45 min for the other concentrations studied. Regarding the kinetic parameters obtained through the Michaelis-Menten kinetic model, the value of the half saturation constant relative to Triclosan (K_A) indicated a higher affinity for the effluent at higher concentration. The degradation rate ($a_v R_{ma}$), was higher for the lower concentrations. The results indicate

that the process of biodegradation of Triclosan in aqueous solution using activated carbon as biomass support is possible and can be applied for effluents containing this emerging contaminant.

Keywords: Effluent; Emerging Contaminants; Bioreactor; Michalis-Menten Kinetics.

1. INTRODUÇÃO

O aumento dos centros urbanos e do acelerado desenvolvimento industrial acarretou na geração desenfreada e em grande escala de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos, com uma grande diversidade de poluentes (Dezotti, 2008). A contaminação dos recursos hídricos por rejeitos líquidos tem sido motivo de preocupação das mais diversas esferas da sociedade, sendo que, na maioria das vezes, estes recursos são dispostos para o abastecimento público (Santana, 2013).

Dentre as inúmeras formas de degradação dos recursos hídricos, os micropoluentes ou microcontaminantes, vem recebendo destaque em cenário global, evidenciando principalmente os contaminantes emergentes (Aquino *et al.*, 2013; Sperling, 2005). Essas substâncias de origem natural ou de ocorrência sintética ainda não estão incluídas em programas de monitoramento de rotina. Isto é, ainda não são legislados. Esses contaminantes são provenientes de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, de pesticidas e hormônios que possuem efeitos adversos ao sistema endócrino dos seres vivos (Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017).

A presença destes contaminantes, no meio aquático, dá-se por concentrações pequenas, na escala de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, acabam não sendo removidos por processos convencionais de tratamento de água e esgoto, acarretando em desafios em termos de tecnologias de tratamento que atendam aspectos técnicos, econômicos e ambientais (Teodosiu *et al.*, 2018; Pal *et al.*, 2014).

Entre os contaminantes emergentes está o Triclosan, que devido à sua ação antimicrobiana tem sido utilizado cada vez mais em produtos de higiene e cuidados pessoais, como antissépticos bucais, sabonetes, pastas de dente, shampoos entre outros (Magro *et al.*, 2020). O Triclosan é um composto não volátil, pouco solúvel em água (10 mg L^{-1}) e lipossolúvel. Ou seja, pode causar bioacúmulo em organismos e no meio ambiente (Zhao *et al.*, 2010). Anger *et al.* (2013) relatam que cerca de 96% desse composto, que são encontrados em produtos de higiene e cuidados pessoais, são lançados diretamente na rede de esgoto após o seu uso. Sua presença tem sido relatada com frequência em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e Estações de Tratamento de Água (ETAs) em escala global, inclusive no Brasil (Pusceddu, 2010).

Os efeitos do triclosan no ambiente ainda são desconhecidos, porém, há relatos da presença deste contaminante com alterações comportamentais em diferentes organismos (Ruszczyk; Tochetto, 2021).

Tibustius e Scheffer (2014) evidenciaram uma preocupação crescente quanto à permanência deste contaminante no ambiente, devido à sua possibilidade de biotransformação em compostos mais tóxicos e persistentes.

No Brasil ainda não existe legislação com limites mínimos para este contaminante em corpos d'água, sendo que pesquisas científicas que abordem esta temática é de grande relevância (Ruszczyk; Tochetto, 2021).

Estudos mostram que o Triclosan é extensamente degradado sob condições aeróbicas. Dessa maneira, possui alto potencial para ser removido através de métodos biológicos (Silva *et al.*, 2005). Esses processos encontram-se atualmente bastante desenvolvidos, permitindo um tratamento de uma larga variedade de efluentes industriais e domésticos (Mello *et al.*, 2019).

Um processo que vem sendo cada vez mais popular, devido às suas vantagens de alta concentração de biomassa, é a aplicação de biofilme. Trata-se de um fenômeno natural no qual microrganismos se aderem a uma superfície sólida que está em contato com a água. Esses microrganismos têm a capacidade de degradar os compostos químicos presentes no efluente de destino.

Uma das principais características do processo de biodegradação utilizando biofilme suportado é a escolha do suporte. Vários tipos de materiais porosos têm sido empregados como suportes para imobilização da biomassa, dentre eles pode-se citar: areia, espuma de poliuretano, suportes poliméricos e carvão ativado (Bertin *et al.*, 2004; Voice *et al.*, 1992; Guerin, 2002). Fatores como densidade, rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e forma da superfície também afetam a estrutura do biofilme e a velocidade de colonização microbiana no suporte (Xavier *et al.*, 2003). De acordo com Xavier *et al.* (2003), o suporte sólido utilizado para a produção do biofilme deve ser poroso, pois contribui para o aumento da adesão devido a uma maior área superficial disponível.

O estudo cinético da biodegradação é de elevada importância, visto que este processo analisa a evolução no tempo desse processo, e possibilita realizar uma estimativa da persistência dos contaminantes no ambiente, de modo a avaliar o tempo necessário para que estes compostos sejam totalmente biodegradados. Com a finalidade de prever a velocidade de reação nos estudos cinéticos em diferentes sistemas, é necessário antever

as equações cinéticas que consideram as variáveis que afetam significativamente a velocidade de degradação (Larson, 1980). O modelo de Michaelis-Menten é muito utilizado em ensaios de biodegradação, pois representa esta velocidade de reação considerando um único substrato.

Desta maneira, este trabalho visa adaptar os microrganismos em um suporte de carvão de casca de coco utilizando um biorreator batelada agitado e determinar a cinética de degradação microbiológica da remoção do triclosan em solução aquosa. De posse das cinéticas de degradação é possível obter os parâmetros cinéticos através do modelo de Michaelis-Menten e então avaliar se a biodegradação do triclosan, utilizando biomassa suportada em carvão de casca de coco, é efetiva.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os Ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Efluentes e Resíduos – LAER na Universidade Federal Fronteira Sul, Campus Erechim - RS.

2.1 Caracterização

2.1.1 Caracterização físico-química do lodo

O inóculo utilizado para o crescimento/adesão do biofilme e adaptação foi obtido em uma Estação de Tratamento de Efluentes de uma indústria de papel e celulose situada no município de Paulo Bento/RS.

Com o objetivo de conhecer as propriedades do lodo utilizado no processo, foram realizadas as seguintes caracterizações físico-químicas: análise de pH, temperatura, Condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais, Sólidos Suspensos Voláteis e Sólidos Dissolvidos (APHA, 2005).

2.2 Efluente sintético

O Efluente sintético foi preparado a partir do reagente Triclosan (97%), conhecido comercialmente por Igarzan e produzido pela Êxodo Científica. O Triclosan foi diluído em hidróxido de sódio (NaOH), segundo metodologia de Lu *et al.* (2009), nas concentrações de $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹. Posteriormente o pH foi ajustado visando a neutralidade. Por mais que as concentrações desse contaminante sejam encontradas no final do processo em baixas concentrações, na ordem de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, concentrações maiores foram utilizadas no estudo cinético para melhor avaliar o potencial de biodegradação do contaminante pelos microrganismos.

O Triclosan é um composto orgânico, sintético e lipofílico. Ou seja, apresenta grande afinidade química com gorduras. Além disso, é encontrado como um pó branco cristalino (Tiburtius; Scheffer, 2014; Ahn *et al.*, 2008).

2.3 Sistema de crescimento do biofilme

Para a imobilização e adaptação da biomassa, utilizou-se 40 g de carvão ativado de casca de coco (Carbono 119) na granulometria de 8-12 mesh, fornecido pela Indústria Química Carbomafra S/A de Curitiba - PR. O carvão ativado foi lavado e previamente seco em estufa a 105 °C, até que o peso permanecesse constante. O reator foi inoculado com 50 mL de lodo, proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes de uma indústria de papel e celulose situada no município de Paulo Bento/RS. Com o objetivo de fornecer os nutrientes necessários para o crescimento dos microrganismos, foi adicionado 150 mL de meio mineral (Tabela 1). A fonte de carbono e os minerais foram baseados no trabalho de Mello *et al.* (2019), onde o período de adaptação para o desenvolvimento do biofilme foi de 4 meses.

Tabela 1. Composição do meio mineral para desenvolvimento dos microrganismos.

	Composto Químico	Concentração mg L ⁻¹
Macronutrientes	CaCl ₂	7,40
	MgSO ₄ .7H ₂ O	463,00
Micronutriente	ZnSO ₄ .7H ₂ O	10,00
	MnSO ₄ .H ₂ O	2,00
	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	19,70
Tampão	KH ₂ PO ₄	500,00
	K ₂ HPO ₄	500,00
Fonte de Nitrogênio	(NH ₄) ₂ SO ₄	500,00
Fonte de Oxigênio	H ₂ O ₂ (30%)	100 µL

O biorreator utilizado foi do tipo erlenmayer (250 mL), coberto com parafilm® e exposto a temperatura ambiente (23 ± 2 °C), a uma rotação de 150 rpm.

Durante um período de 30 dias, houve trocas e reposição da solução de nutrientes dos biorreatores, onde eram retirados diariamente 100 mL da solução do biorreator com reposição de 99 mL da solução de meio mineral, 100 µL de peróxido de hidrogênio e 1 mL de glicose concentrada como fonte de carbono.

Após essa fase, o Triclosan foi sendo introduzido de forma gradativa ao biorreator, onde a cada 10 dias a glicose era substituída pelo Triclosan, em uma proporção de 10%

de Triclosan e 90% de glicose, e assim sucessivamente até a completa substituição da glicose pelo Triclosan.

2.4 Metodologia Analítica

2.4.1 Análise de Triclosan

As concentrações de Triclosan das amostras avaliadas foram realizadas via análise espectrofotométrica em comprimento de onda 452 nm, segundo metodologia prescrita por LU *et al.*, (2009).

2.4.2 Determinação da Biomassa – Método de Lowry

A quantificação da biomassa foi realizada a partir da extração da proteína, por meio da biomassa aderida ao suporte e da biomassa em suspensão, as quais foram analisadas segundo o método de Lowry, de acordo com a metodologia proposta por Bergamasco (1996) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) conforme APHA (2005).

As leituras para a análise das proteínas foram realizadas em espectrofotômetro (Nova Instrumentos-1600 UV) em comprimento de onda de $\lambda = 750$ nm.

2.5 Procedimento Experimental

2.5.1 Cinética de degradação em batelada

Após a completa adaptação dos microrganismos ao Triclosan, como única fonte de carbono, foram iniciadas as cinéticas de biodegradação. Para as cinéticas, foram adicionados ao biorreator, 40 g de carvão ativado contendo o biofilme com os microrganismos aderidos, 200 mL da solução mineral contendo Triclosan, nas concentrações pré-estabelecidas e 100 μ L de peróxido de oxigênio.

Os ensaios foram realizados nas concentrações de $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, sob agitação de 150 rpm, a uma temperatura de 23 ± 2 °C. Em intervalos regulares de tempo foram retiradas amostras da solução de cada biorreator e analisadas no espectrofotômetro.

Durante as cinéticas de biodegradação, foram analisadas as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) e o pH da solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

2.6 Modelagem Cinética

A cinética das reações enzimáticas foi proposta por Michaelis-Menten, Eq. (1), que representa a velocidade para uma reação catalisada enzimaticamente e com um único substrato. É uma expressão da relação quantitativa entre a velocidade inicial, a velocidade inicial máxima e a concentração inicial de substrato, todas relacionadas através da constante de Michaelis-Menten (Mello *et al.*, 2019 e Ribeiro *et al.*, 2020).

$$-r = a_v R_{mA} \frac{[C_A]}{K_A + [C_A]} \quad (Eq. 1)$$

Onde, r é a velocidade de remoção do substrato [$M L^{-3} T^{-1}$], R_{mA} é a velocidade máxima para remoção do substrato [$M L^{-3} T^{-1}$] e K_A é a constante de meia saturação de Michaelis-Menten [$M L^{-3}$].

Com o objetivo de determinar os parâmetros R_{mA} e K_A , foi aplicado ao modelo uma regressão linear o qual correlaciona o inverso da velocidade específica com o inverso da concentração do substrato, conhecido como gráfico de Lineweaver-Burk (Lineweaver; Burk, 1934), onde o coeficiente angular é igual a $(K_A/a_v R_{mA})$ e o coeficiente linear é igual a $(1/a_v R_{mA})$.

Através da linearização na Eq. (1), com a proposta de Hans Lineweaver e Dean Burk, obtém-se a equação de Lineweaver-Burk, descrita como a Eq. (2):

$$\frac{1}{-r} = \frac{K_A}{a_v R_{mA}} \frac{1}{[C_A]} + \frac{1}{a_v R_{mA}} \quad (Eq. 2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados experimentais

3.1.1 Caracterização físico-química

A Tabela 2 apresenta a caracterização físico-química do lodo. Os parâmetros foram realizados considerando as análises de pH, temperatura, Condutividade, DQO, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis. A temperatura inicial obtida para o inóculo foi de 25 ± 1 °C.

Tabela 2. Caracterização físico-química do lodo obtido na estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria de papel e celulose.

Parâmetros	
pH	$6,9 \pm 0,1$
Temperatura °C	$23 \pm 0,1$
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	$1650,0 \pm 5,2$
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	$308,4 \pm 40,65$
Sólidos Totais (mg L^{-1})	$784,0 \pm 39,0$
Sólidos suspensos Voláteis (mg L^{-1})	$424,0$

3.2 Cinéticas de biodegradação

Posteriormente ao período de adaptação dos microrganismos ao suporte, foram realizadas as cinéticas de biodegradação com objetivo de avaliar o consumo do Triclosan pelos microrganismos. Nos ensaios cinéticos, o biorreator foi submetido a três diferentes concentrações: $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$, e estas foram postas sob agitação de 150 rpm a uma temperatura de 25°C. Ao longo dos ensaios foram realizadas as medidas de DQO, pH e oxigênio dissolvido, no qual mantiveram-se praticamente constante durante o período de realização dos ensaios cinéticos. Os valores de pH e Oxigênio Dissolvido (OD) variaram de 6,6 - 7,1 para o pH e 8,6 - 10,6 mg L^{-1} para o OD.

A Figura 2 apresenta a cinética de remoção do Triclosan para as três diferentes concentrações estudadas, utilizando carvão de casca de coco como suporte para os microrganismos.

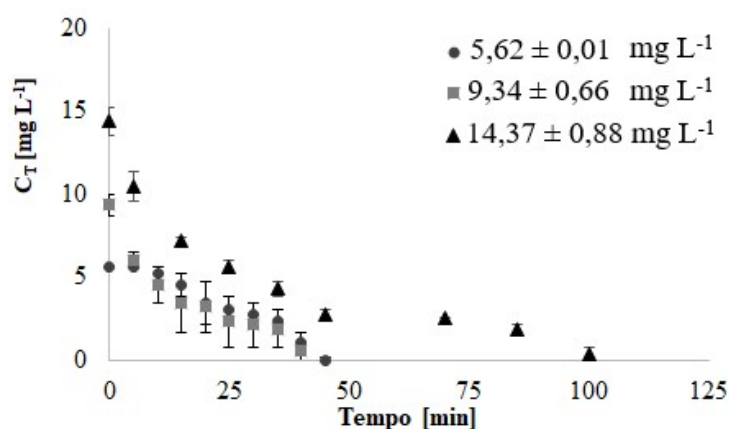


Figura 2. Cinética de biodegradação da Triclosan para diferentes concentrações iniciais de $14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$, $9,34 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,62 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Analisando a Figura 2, observa-se que a quantidade de substrato consumido pela

biomassa varia em função do tempo, sendo que, no início do processo há uma maior concentração do substrato que é consumida em uma velocidade relativamente maior. Isso ocorre porque, nessa fase, o substrato está presente em quantidades ideais para a biomassa (Yang; Humphrey, 1975).

Através da Figura 2, ainda é possível observar que a biomassa presente no biofilme suportado em carvão ativado conseguiu biodegradar toda a quantidade de triclosan presente no biorreator. O tempo necessário para a remoção completa do contaminante variou de acordo com cada concentração utilizada. Para a maior concentração, que foi de $14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$, o período de biodegradação foi de aproximadamente 1h e 60 min; já para as concentrações menores, de $5,62 \pm 0,01$ e $9,34 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$, este período foi de aproximadamente 45 min.

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os resultados experimentais de DQO, pH e Oxigênio dissolvido na cinética de biodegradação do Triclosan.

Como visto na Figura 2, quanto à cinética de biodegradação do Triclosan, as amostras foram coletadas até completa remoção do contaminante. Devido a esse fator, as curvas de DQO, pH e OD para as concentrações de $5,62 \pm 0,01$ e $9,34$ foram menores.

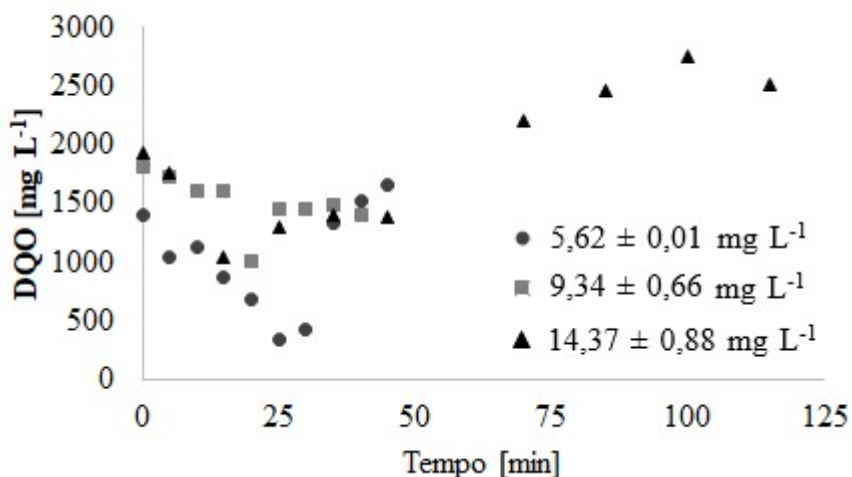


Figura 3. Valores das concentrações de DQO na biodegradação em batelada do Triclosan, para diferentes concentrações iniciais

Conforme visto na Figura 3, a DQO foi rapidamente removida no início da biodegradação, sendo que após um tempo houve o acréscimo considerável. Rocha *et al.* (2009) descreve que a DQO é a demanda total de O_2 , devido a substâncias não degradáveis

somada à demanda de O_2 devido a substâncias biodegradáveis. Esse aumento na DQO pode estar relacionado à formação de compostos orgânicos não biodegradáveis.

Em alguns estudos já realizados com este contaminante, o Triclosan foi exposto à radiação solar (fotodegradação) na presença de cloro livre, gerando outros compostos fenólicos potencialmente carcinogênico e compostos clorados ainda mais persistentes no ambiente (Olaniyan; Mkwetshana; Okoh, 2016; Magro *et al.*, 2020).

Tiburtius e Scheffer (2014) destacaram a grande preocupação deste contaminante em relação à permanência no ambiente e a possibilidade de biotransformação do Triclosan em compostos mais tóxicos e de maior persistência, como as dioxinas e os clorofenóis.

A Figura 4 apresenta o comportamento do pH durante a realização da cinética de biodegradação do Triclosan nas três concentrações estudadas utilizando carvão de casca de coco como suporte para os microrganismos.

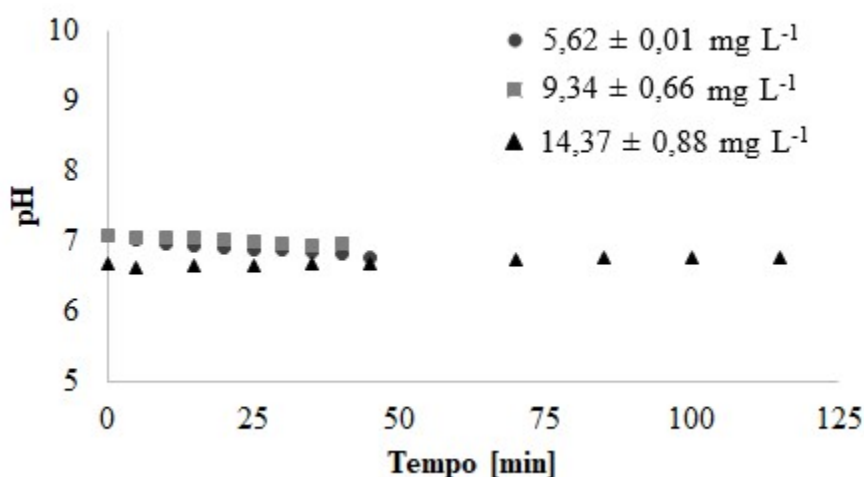


Figura 4. Valores de pH da solução na biodegradação em batelada do Triclosan, para diferentes concentrações iniciais

O pH inicial da solução variou entre 6,6 e 7,1, sendo que esse parâmetro se manteve praticamente constante em todo o período de realização das cinéticas, como pode ser visto na Figura 4.

Segundo Pedrozo *et al.* (2002), o pH ideal para a biodegradação deve ser neutro, dentro de uma faixa de 6-8.

A Figura 5 apresenta o comportamento do Oxigênio dissolvido durante a realização da cinética de biodegradação do Triclosan.

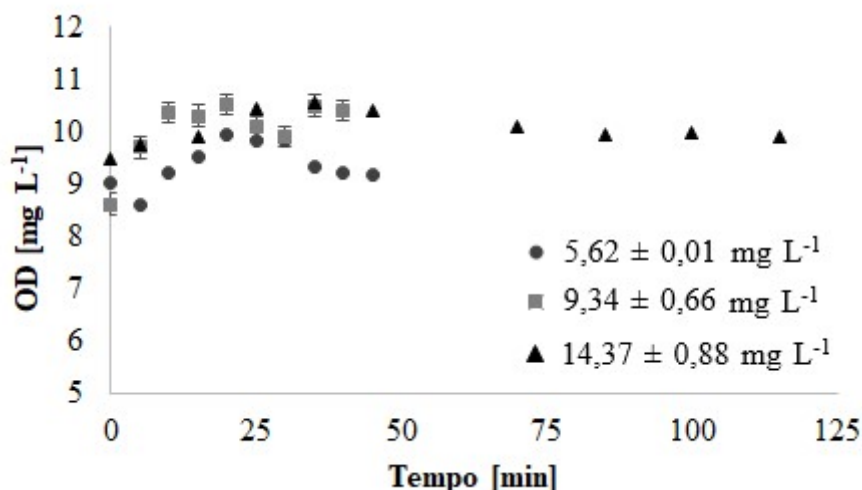


Figura 5. Valores das concentrações de OD na biodegradação em batelada do Triclosan, para diferentes concentrações iniciais.

Através da Figura 5 é possível observar elevados valores de OD nos primeiros instantes de tempo. Isso aconteceu devido à adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) no início do ensaio cinético ao biorreator. Normalmente em águas naturais e ao nível do mar, a concentração de OD está em torno de 8 mg L⁻¹ quando em temperatura de 25°C, sendo esse valor essencial para a sobrevivência de seres vivos (Derisio, 1992).

Após a solubilização completa do oxigênio dissolvido, houve a diminuição do mesmo nas três concentrações analisadas, devido a uma parte de o oxigênio ser perdida para o ambiente externo em função da temperatura utilizada no experimento, e parte ser consumida pelos microrganismos.

3.2.1 Análise da biomassa aderida

A quantificação da biomassa no biorreator se dá pela presença dos microrganismos. Sendo assim, quanto maior a quantidade de biomassa aderida ao suporte, maior será o consumo do substrato (Oliveira *et al.*, 2008). A Tabela 3 apresenta a quantidade de biomassa no suporte e em suspensão, obtida por meio da análise de proteínas, sendo a análise realizada em triplicata de amostra, esta foi comparada ao trabalho desenvolvido por Ribeiro *et al.* (2020).

Tabela 3. Resultados obtidos das quantidades de proteína no biorreator.

Parâmetro/Amostras	Resultados Triclosan	Ribeiro <i>et al.</i> (2020)
Massa da Partícula Seca ^a (g)	1	0,51

Concentração Proteína aderida ao suporte (mg L ⁻¹)	1658,82	354,6
Proteína (mg g _{suporte} ⁻¹)	8,29	3,5
Proteína em suspensão (mg L ⁻¹)	206,88	73,5

^a Massa da partícula seca (carvão mais biofilme) em gramas.

Através da Tabela 3 foi possível observar que a quantidade de biomassa em suspensão presente no biorreator foi menor, quando comparado à concentração de proteína aderida ao suporte, que foi de 1658,82 mg L⁻¹.

Ribeiro *et al.* (2020) desenvolveu um estudo que analisou a biodegradação de fenol com biofilme suportado em carvão ativado. Os testes foram realizados em agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm, com temperatura controlada de 25 ± 1 °C e concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹. Devido à utilização de maiores concentrações, o período de biodegradação também foi maior. Os valores obtidos foram de 3,5 mg g_{suporte}⁻¹ e de 73,5 mg L⁻¹ de proteína em suspensão e a remoção de aproximadamente 100% em 300 min de biodegradação.

Quando comparado aos resultados obtidos neste trabalho, nota-se que a quantidade de biomassa aderida ao suporte na biodegradação de Triclosan foi maior, fazendo com que o processo de biodegradação seja mais satisfatório.

3.3 Desempenho dos parâmetros cinéticos

Os valores dos parâmetros cinéticos foram obtidos através da linearização do modelo de Michaelis-Menten aos resultados experimentais. Na Tabela 3 são apresentadas as velocidades de degradação e as constantes de meia saturação para as três concentrações de Triclosan estudadas ($5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹), utilizando carvão de casca de coco como suporte para a biomassa.

Tabela 4. Valores da velocidade de degradação e constante de meia saturação experimentais para as concentrações de de $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, $9,34 \pm 0,66$ mg L⁻¹ e $5,62 \pm 0,01$ mg L⁻¹.

Parâmetro	Concentração (mg L ⁻¹)
-----------	------------------------------------

	$5,62 \pm 0,01$	$9,34 \pm 0,66$	$14,37 \pm 0,88$
Velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$) ($\text{mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0,532	-0,095	-0,321
Constante de meia saturação (K_A) (mg L^{-1})	12,960	5,604	-13,910

Através da Tabela 3, é possível verificar que o maior valor do coeficiente de correlação encontrado foi para a concentração de $5,62 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ [$R^2 = 0.8516$ ($5,62 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$), $R^2 = 0.7431$ ($9,34 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$) e $R^2 = 0.831$ ($14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$)]. Analisando a Tabela 3, percebe-se que o modelo consegue explicar satisfatoriamente os resultados obtidos nas cinéticas de biodegradação do Triclosan.

Ajustando-se os dados obtidos experimentalmente para o Triclosan ao modelo de Michaelis-Menten, obtém-se as seguintes equações para a taxa de consumo do substrato:

$$r = \frac{0,532 [C_A]}{12,960 + [C_A]} \quad (Eq. 3)$$

$$r = \frac{-0,095 [C_A]}{5,604 + [C_A]} \quad (Eq. 4)$$

$$r = \frac{-0,321 [C_A]}{-13,910 + [C_A]} \quad (Eq. 5)$$

Neste trabalho, o valor de K_A foi maior para as menores concentrações estudadas. Reardon *et al.* (2000) descreveram que quanto menor o valor de K_A maior é a afinidade da biomassa pelos nutrientes. Portanto, a biomassa apresentou maior afinidade de biodegradação para as maiores concentrações de Triclosan.

No que se refere à variável $a_v R_{ma}$, que expressa a velocidade com que o substrato está sendo consumido, quanto maior o seu valor, mais rápido será o seu consumo. Ou seja, para o composto em estudo a velocidade de consumo foi maior para as menores concentrações.

Mohammed e Allayla (1997) utilizaram o método da biodegradação em reator biológico de leito fixo utilizando areia como suporte, no qual os microrganismos foram adaptados para biodegradar os compostos benzeno, tolueno e xileno. Obtiveram para estes compostos os seguintes valores para a velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$) de $1,21 \times 10^{-4}$; $1,07 \times 10^{-4}$ e $0,98 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente. A constante de meia saturação (K_A) foi de 30 mg L^{-1} para todos os compostos.

Minatti *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre a biodegradação dos compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos em um biorreator em batelada agitado, utilizando carvão ativado como suporte para a biomassa, sendo que a concentração de estudo foi de 80 mg L⁻¹. A velocidade máxima de degradação ($a_v R_{ma}$) foi de 0,766 mg L⁻¹ s⁻¹ para o Tolueno, 0,6768 mg L⁻¹ s⁻¹ para o Benzeno e de 0,614 para o o-xileno, já as constantes de meia saturação (K_A) foram de 25,530 para o tolueno, 29,723 mg L⁻¹ para o benzeno e de 33,450 para o o-Xileno.

Shim e Yang (1999) realizaram o estudo da biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno por uma co-cultura de *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas fluorescens* imobilizados em um biorreator de leito fibroso. Os autores encontraram valores para velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$) de 0,025; 0,0208 e 0,0080 mg L⁻¹ s⁻¹ e os valores da constante de meia saturação (K_A) de 600, 462 e 80 mg L⁻¹, para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

Em comparação com os valores encontrados na literatura, a constante $a_v R_{ma}$ obtida neste estudo aproximou-se muito com a velocidade de degradação analisada por outros autores, mesmo os contaminantes sendo diferentes do utilizado nesta pesquisa. Sabendo que quanto maior a constante de meia saturação, maior é a afinidade pelo nutriente. O triclosan, em comparação com outros estudos realizados, apresentou resultados satisfatórios, podendo o efluente, que contenha este contaminante, ser submetido ao processo de biodegradação.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a biodegradação de Triclosan utilizando carvão ativado de casca de coco para a formação do biofilme.

A extração da proteína aderida ao suporte e da biomassa teve como resultado uma concentração de biomassa aderida ao suporte de 8,29 mg g_{suporte}⁻¹ e 2.788,57 mg L⁻¹, a qual foi necessária para biodegradar todo o composto em estudo, sendo que para a concentração de 14,37 ± 0,88 mg L⁻¹ o tempo útil de biodegradação foi de 100 min, já para as concentrações de 5,62 ± 0,01 e 9,34 ± 0,66 o período foi de aproximadamente 45 minutos.

Devido ao aumento considerável da DQO durante os testes cinéticos, há possibilidade de ter ocorrido a formação de matéria não biodegradável. Desse modo, para trabalhos futuros, indica-se análise da formação de compostos intermediários no final do processo de biodegradação, de modo a identificar a formação de compostos mais tóxicos

que o próprio Triclosan, além de testes toxicológicos no efluente tratado; e uma caracterização mais aprofundada do suporte antes e depois da formação do biofilme.

Com relação aos parâmetros cinéticos, o valor de K_A foi maior para as menores concentrações estudadas, indicando maior afinidade pelo efluente de maior concentração do contaminante. No que tange à variável $avRmA$, o valor obtido foi maior para a menor concentração do contaminante, indicando que o consumo de substrato foi mais rápido nas menores concentrações.

Com os resultados obtidos das análises experimentais, de forma geral pode-se concluir que há eficiência no uso de biofilmes suportados em carvão ativado para remoção de contaminantes como o Triclosan na faixa de concentração avaliada, em sistema em batelada de agitação mecânica.

Este trabalho foi desenvolvido em período de pandemia, por este fator, não foi possível realizar testes toxicológicos a fim de verificar a formação de compostos secundários e mais tóxicos que o Triclosan.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Public Health Association, American Water Works Association Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed., Washington: APHA/AWWA/ WEF, 2005.

AHN, K. C. ZHAO, B. CHEN, J. CHEREDNICHENKO, G. SANMARTI, E. DENISON, M. S. LASLEY, B. PESSAH, I. N. KULTZ, D. CHANG, D. P. Y. GEE, S. J. HAMMOCK, B. D. **In Vitro Biologic Activities of the Antimicrobials Triclocarban, Its Analogs, and Triclosan in Bioassay Screens: Receptor-Based Bioassay Screens**. Environmental Health Perspectives. Davis, Califórnia, v. 119, n.9, p. 1203-1210. 2008.

ANGER, C. T., SUEPER C., BLUMENTRITT D. J., MCNEILL K., ENGSTROM D. R.; ARNOLD W. A. **Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in lacustrine sediment cores**. Environ Sci Technol. 2013.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>.

BERGAMASCO, R. **O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

BERTIN, L., COLAO, M. C., RUZZI, M., FAVA, F., **Performance and microbial features of a granular activated carbon packed bed biofilm reactor capable of an**

efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters. FEMS Microbiology Ecology. v.48, n.3, p.413-423, 2004.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** Cetesb. 210 p. São Paulo, 1992.

DEZOTTI, M.; BASSIN, J.P.; BILA, D.M.; AZEVEDO E.B.; VALENTIM, A.C.S. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** v. 5. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, E-Papers, 2008.

GUERIN, T.F. **A pilot study for the selection of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site.** Journal of Hazardous Materials. v.89, n.2, p.241-252, 2002.

LARSON, R. J. **Role of biodégradation kinetics in predicting environmental fate, in: Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment.** American Society for Microbiology, Washington, D.C. p. 67–86, 1980

LINEWEAVER, H.; BURK, D. **The determination of Enzyme Dissociation Constant.** Journal of the American Chemical Society. v. 56, p. 658, 1934.

LU, H.; MA, H.; TAO, G. **Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [S.L.], v. 73, n. 5, p. 854-857, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2009.04.007>.

MAGRO, C.; MATEUS, E. P.; PAZ-GARCIA, J. M. **Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation.** Chemosphere, v. 247, p. 125758, 2020.

MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; VALÉRIO, A.; SOUZA, A. A. U. **Biodegradation of BTEX compounds from petrochemical wastewater: kinetic and toxicity.** Journal of Water Process Engineering, 2019.

MINATTI, G.; MELLO, J. M. M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. **Biodegradação de compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) presentes nas indústrias de efluentes petroquímicos.** Rio Oil and Gas 2008 and conference. Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, D. V. M.; JUNIOR, V. J.; JORDÃO, E. P. **Comportamento e desempenho do processo reator biológico com leito móvel (mbbr) para a remoção da matéria orgânica e compostos nitrogenados.** AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica. Vol. 4, No. 1. 2011

MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. I. **Modeling Transport and Biodegradation of BTX Compounds in Saturated Sandy Soil.** Journal of Hazardous Materials. Saudi Arabia: Elsevier, v.54, n.3, p.155-174, 1997.

OLANIYAN, L. W. B.; MKWETSHANA, N.; OKOH, A. I. **Triclosan in water, implications for human and environmental health**. Springerplus, v. 5, n. 1, p. 1639, 2016.

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. **Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle**. Environment International, v. 71, p. 46-62, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. 229p. Salvador, 2002.

PUSCEDDU, F. H. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado ("spiked sediment")**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

REARDON, K. F.; MOSTELLER, D. C.; ROGERS, J. D. B. **Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for Pseudomas putida F1**. Biotechnology and bioengineering, v. 69, p. 385-400, 2000.

RIBEIRO, H. B.; BAMPI, J.; SILVA, T.; DERVANOSKI, A.; MILANESI, P. M.; FUZINATTO, C. F.; MELLO, J. M. M. de; LUZ, C. da; VARGAS, G. D. L. P. **Study of phenol biodegradation in different agitation systems and fixed bed column: experimental, mathematical modeling, and numerical simulation**. Environmental Science and Pollution Research, [S.L.], v. 27, n. 36, p. 45250-45269, 12 ago. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10380-4>.

ROCHA, J. C., ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. 2ª Ed. Porto Alegre, 2009.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M., PERALTA-HERNANDEZ, J.M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E.R. **Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review**. Chemical Engineering Journal, v. 323, p. 361-380, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.

RUSZCYK, L. C.; TOCHETTO, G. A. **Triclosan: ocorrência, riscos e técnicas de remoção**. Engenharia Química: Inovação e tradição em tempos de pandemia, Recife, v. 1, n. 1, p. 376-388, jul. 2021

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SILVA, A. S.; GARCIA, R. S.; HERNANDES, J. L.; LOSADA, P. P. **Determination oh triclosain foodstuffs**. Journal of Separation Science, v. 28, p. 65-72, 2005.

SHIM, H.; YANG, S. **Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and *o*-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor.** Journal Of Biotechnology, [S.L.], v. 67, n. 2-3, p. 99-112, jan. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656\(98\)00166-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656(98)00166-7).

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

TEODOSIU, C.; GILCA, A.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. **Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment.** Journal Of Cleaner Production, v. 197, p. 1210-1221, out. 2018.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. **Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público.** Revista Virtual Química, 2014, 6 (5), 1144-1159. Ago, 2014.

VOICE, T.C., PAK, D., ZHAO, X., SHI, J., HICHEY, R. F., **Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons.** Water Research. v.26, n.10, p.1389-1401, 1992.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes.** Boletim de Biotecnologia. n. 76, p. 2-13, 2003.

YANG, R. D.; HUMPHREY, A. E. **Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures.** Biotechnology and Bioengineering Volume 17, Issue 8 p. 1211-1235, 1975.

ZHAO, J-L., YING, G-G., LIU, Y-S., CHEN, F., YANG, J-F., WANG, L. **Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment** Journal of Hazardous Materials. p. 215–222, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.082>